

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 48 740 A 1

51 Int. Cl.⁸:
B 05 D 3/10
B 05 D 5/02
C 23 C 22/68

21 Aktenzeichen: 195 48 740.0
22 Anmeldetag: 23. 12. 95
43 Offenlegungstag: 28. 6. 97

DE 195 48 740 A 1

- 71 Anmelder:
ABB Research Ltd., Zürich, CH
- 74 Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 61476 Kronberg
- 72 Erfinder:
Förster, Stefan, Dr., Opfikon, CH

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 43 03 339 C2
DE 31 04 112 C2
DE-PS 10 25 695
DE-AS 11 22 177
DE 38 06 933 A1
DE 37 13 505 A1
DE 25 04 545 A1
CH 6 48 602 A5
US 47 59 805

US 39 69 153
EP 06 55 517 A1
EP 05 34 120 A1
WERNICK, S., PINNER, R.: Die
Oberflächenbehandlung von Aluminium, Eugen G.
Leuze Verlag, Saulgau/ Württ., Germany, S.178,179;
JP 6-128753 A, in: Patents Abstracts of Japan,
C-1236, Aug. 11, 1994, Vol.18, No.430;

54 Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen

- 57 Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von
Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches für mecha-
nisch hochfeste Verbindungen mit Reaktionsharzsystemen
verwendet wird, wobei die Metall- bzw. LegierungsOberflä-
che zunächst mechanisch aufgeraut und entfettet werden
kann, werden nachfolgend das Aluminium bzw. die Alumi-
niumlegierung in deionisiertem Wasser im Temperaturbereich
von Raumtemperatur bis ca. 200°C hydratisiert und anschlie-
ßend einer Temperbehandlung bei Temperaturen unterhalb
der Rekristallisationstemperatur von Aluminium bzw. der
Aluminiumlegierung unterzogen. Es bildet sich eine ther-
misch stabile, feine Oberflächenstruktur mit einer hohen
chemischen Affinität zu den Reaktionsharzsystemen aus, so
daß das Verbundsystem eine hohe Haftzugfestigkeit besitzt.



85d 4: Gleiche Oberfläche, 45000x; Oberfläche aus 83d 3 nachträglich gewärmt bei 200°C. Zustand thermisch stabilisiert, Bildung einer feineren Oberflächenstruktur.

DE 195 48 740 A 1

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches geeignet ist, mechanisch hochfeste Verbindungen mit Reaktionsharzsystemen zu erzielen.

Stand der Technik

Im Mittel- und Hochspannungsbereich werden polymere Isolationskomponenten mit metallischen Einguss-elektroden verwendet. Der Stromträger besteht vorwiegend aus Aluminium, während der Isolationswerkstoff aus einem mit Mineralpulver gefüllten Epoxidharz besteht. Die Grenzfläche zwischen Aluminium und Epoxidharz wird mechanisch und elektrisch hoch belastet, deshalb ist für eine volle Funktionsfähigkeit sowohl im Kurzzeit- als auch im Langzeitverhalten eine hohe Haftfestigkeit des Epoxidharzes auf dem metallischen Grundkörper unabdingbare Voraussetzung.

Für die Erzielung hoher Haftfestigkeiten müssen zahlreiche Bedingungen erfüllt werden. Zum einen muß die Metalloberfläche mechanisch aufgeraut werden. Zur weiteren Verzahnung muß außerdem eine hochporöse Oberflächenmorphologie erzeugt werden, die zusätzlich eine hohe chemische Affinität zum Reaktionsharz aufweisen muß.

Die mechanische Aufrauung der Oberfläche ist bekannter Stand der Technik und erfolgt beispielsweise mittels Sandstrahlen, an das sich ein Entfetten anschließt.

Für die Erzeugung der benötigten hochporösen Oberflächenschichten werden bisher elektrochemische Verfahren verwendet. Bekannt ist das Ahodisieren in verschiedenen Säuren, z. B. in Phosphor-, Chrom- oder Schwefelsäure. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie einerseits mit hohen Kosten verbunden sind und andererseits die Umwelt stark belasten und deshalb aus ökologischen Gründen unerwünscht sind.

In der Literatur sind Angaben zu finden über Oberflächenbehandlungen von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen mit Wasser im Hinblick auf Verbindungen zu polymeren Materialien, wie Thermoplasten und Duromeren. Als Beispiele werden genannt:

Arslanov, V.V.; Funke, W.: "The effect of water on the adhesion of organic coatings on aluminium", Prog. Org. Coatings 15, 1988 (4), S. 355—363,

Iwama, T.; Katsumata, K.; Takeuchi, Y.: "Effect of the method of hydration treatment on the adhesion of coating films to aluminium", J. Met. Finish. Soc. Jpn. 37, 1986 (9), S. 569—574,

Davies, R.J.: "The morphology and properties of aluminium oxides before and after exposure to water", Adhesion '87, Proceedings of the 3rd International Conference, York, 1987, S. G/1-G/5, 9(12)4,

McCarvil, W.T.; Bell, J.P.: "The effect of time and type of water pretreatment on bond strength of epoxy-aluminium joints", J. Appl. Polym. Sci., 18, 1974 (2), S. 335—342.

In diesen Schriften sind Untersuchungsergebnisse dargestellt, die sich auf Folien bzw. Schichtverbunde zwischen Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen und Copolymeren auf der Basis von Polyethylen sowie Epoxidharzen beziehen. Die Hydratisierungen wurden bei Raumtemperatur in verschiedenen wäßrigen Medien,

z. B. Wasserglaslösungen durchgeführt. Allen Arbeiten gemeinsam ist die Bildung einer Hydratschicht mit einer charakteristischen Oberflächenmorphologie. Die Anwendungen erfolgten bei Raumtemperatur. Es wurde festgestellt, daß bei einer Hydratisierung bei Raumtemperatur mit zunehmender Hydratisierungszeit nach einer anfänglichen Reduktion der Haftfestigkeit diese danach ansteigt. Der Nachteil dieser bei Raumtemperatur hydratisierten Schichten besteht darin, daß sie bei erhöhten Temperaturen ($> 100^{\circ}\text{C}$) thermisch nicht stabil sind.

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung versucht, all diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen zu entwickeln, welches geeignet ist, ohne komplexe mechanische und chemische Verfahrensschritte einen Oberflächenzustand zu erzeugen, mit dem hohe Haftfestigkeiten zu Reaktionsharzsystemen erzielt werden können, welche auch bei erhöhten Temperaturen stabil sind.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen in Wasser im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200°C hydratisiert werden und anschließend einer Temperbehandlung bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur von Aluminium bzw. der jeweiligen Aluminiumlegierungen unterzogen werden.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß der für hohe Haftfestigkeiten geeignete Oberflächenzustand auf ökologisch unbedenkliche Weise erzeugt wird und daß das Verfahren wegen des Verzichts auf teure Chemikalien billig ist. Weiterhin kann der Zeitaufwand zur Erzeugung der notwendigen Oberflächenstrukturen gegenüber dem bekannten Stand der Technik verringert werden.

Es ist vorteilhaft, wenn die Hydratisierung in deionisiertem Wasser erfolgt.

Außerdem ist es zweckmäßig, wenn die Hydratisierungstemperatur 100°C beträgt, weil dann die Reaktivität für den Aufbau der Hydroxidschicht besonders hoch ist und die Hydratisierung bei dieser Temperatur einfach durchzuführen ist.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Temperatur der Temperbehandlung so nahe wie möglich an der Rekristallisationstemperatur von Aluminium bzw. von der jeweiligen Aluminium-Legierungen liegt. Dann werden besonders gute Eigenschaften der miteinander verbundenen Materialien erreicht.

Ferner ist es zweckmäßig, wenn vor der Hydratisierung zusätzlich eine Wärmebehandlung unter Sauerstoff erfolgt, wobei die Wärmebehandlungstemperatur vorzugsweise so nahe wie möglich an der Rekristallisationstemperatur des Aluminiums bzw. der jeweiligen Aluminiumlegierung liegen soll. Dann wird die natürliche röntgenamorphe Oxidschicht des Aluminiums bzw. seiner Legierungen vergrößert und die anschließende Hydratisierung wird begünstigt, weil eine dickere Oxidschicht die Voraussetzung für eine dickere Hydroxidschicht ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Grenzfläche Polymer-Metall;

Fig. 2 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop nach Temperung an Luft;

Fig. 3 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop wie Fig. 2, aber mit anschließender Hydratisierung;

Fig. 4 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop wie Fig. 3, aber mit abschließender Temperung;

Fig. 5 eine Übersicht über die Haftfestigkeiten von Aluminium-Epoxy-Verbindungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung des metallischen Substrates.

Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Fig. 1 bis 5 näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch die Grenzfläche einer Polymer-Metall-Verbindung. Die Metalloberfläche ist mechanisch aufgeraut, wie aus dem zackenförmigen Verlauf der Oberfläche hervorgeht. Das Metall weist unmittelbar an der Oberfläche eine dünne Oxidschicht auf, der eine Hydroxidschicht aufgelagert ist. Zwischen der Hydroxidschicht und dem Polymer hat sich eine Interphasenschicht ausgebildet, die einerseits durch echte chemische Bindungen, beispielsweise durch die Reaktion von Hydroxylgruppen auf der Al-Oberfläche mit Hydroxylgruppen auf dem Epoxidharz (unter Abspaltung von Wasser), andererseits durch die Bildung von sogenannten Nebenvalenz-Brücken, beispielsweise zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ("Wasserstoffbrücken"), gekennzeichnet ist.

Ein konkretes Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Fig. 2 bis 4 abgebildet.

Eine AlMgSil-Legierung (1% Mg, 1% Si; Rest Al, Rekristallisationstemperatur ca. 210°C) soll mit einem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz mechanisch fest verbunden werden. Derartige Verbundsysteme werden in Mittel- und Hochspannungsanlagen als Isolationskomponenten mit Eingussselektroden verwendet.

Zunächst wird die Oberfläche der Aluminiumlegierung mittels Sandstrahlen mechanisch aufgeraut und entfettet. Anschließend wird die Legierung bei 200°C, also kurz unterhalb der Rekristallisationstemperatur, 12 Stunden lang getempert. Das führt dazu, daß die natürliche, etwa 100 Angström dicke röntgenamorphe Oxidschicht, die sich beim Kontakt dieser Aluminiumlegierungen, ebenso wie beim Kontakt von anderen Aluminium-Legierungen bzw. von Aluminium mit Sauerstoff an der Kontaktfläche bildet, vergrößert wird. Diese Oxidschicht haftet sehr gut auf dem metallischen Grundmaterial.

Fig. 2 zeigt in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung) diese Oberfläche.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die so vorbehandelte Al-Legierung einer Hydratisierung in deionisiertem Wasser bei 100°C unterzogen. Die Haltezeit im Wasser beträgt in diesem Ausführungsbeispiel 4 Stunden.

Fig. 3 zeigt in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung) die hydratisierte Oberfläche. Auf der künstlich erzeugten amorphen Oxidschicht hat sich eine semikristalline Hydroxid-

schicht, sogenannter Pseudoböhmit, gebildet. Diese thermodynamisch metastabile Pseudoböhmitschicht zeichnet sich durch eine hohe Nanoporosität sowie durch oberflächenaktive Hydroxyl-Gruppen aus. In Fig. 3 ist deutlich die stengelartige, feinporöse Schicht zu erkennen.

Als abschließender Verfahrensschritt vor der Verbindung der AlMgSil-Legierung mit dem Epoxidharz erfolgt eine Wärmebehandlung der Legierung kurz unterhalb der Rekristallisationstemperatur. Die AlMgSil-Legierung wird bei diesem Ausführungsbeispiel bei 200°C 15 Stunden lang wärmebehandelt.

Fig. 4 zeigt die durch diese Wärmebehandlung entstandene Oberflächenstruktur in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrößerung). Deutlich ist der weitere Anstieg der Oberflächenporosität im Vergleich zu Fig. 3 zu erkennen. Durch diese für das Verfahren entscheidende Temperbehandlung wird neben der verfeinerten Oberflächenstruktur auch ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Pseudoböhmit-Phase erreicht, ohne daß die durch die Hydratisierung entstandene Oberflächenmorphologie zerstört wird.

Diese hochporöse Oberflächenschicht der Al-Legierung weist eine hohe chemische Affinität zu dem oben beschriebenen Epoxidharz auf. Die Verbindung dieser so behandelten Legierung mit dem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz, wobei das "Ummanteln" der Al-Legierung mit dem Epoxidharz bekannter Stand der Technik ist, zeichnet sich durch eine sehr hohe Haftfestigkeit aus.

In Fig. 5 sind die Haftzugfestigkeiten von AlMgSil-Epoxy-Verbundsystemen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung der Al-Legierung dargestellt. Gegenüber der zur Zeit im Hoch- und Mittelspannungsbereich verwendeten Referenz-Methode (Sandstrahlen und Entfetten) kann schon allein durch die Hydratisierung in deionisiertem Wasser die Haftfestigkeit des Verbundsystems erhöht werden. Wird nach der Hydratisierung noch die oben beschriebene Temperbehandlung durchgeführt, dann kommt es zu einer Steigerung der Haftzugfestigkeit um mehr als 50% im Vergleich zum Zustand nach Sandstrahlen und Entfetten. Mit rund 31 MPa Haftzugfestigkeit zeigt diese Methode vergleichbare Werte wie wesentlich aufwendigere und teurere Methoden, z. B. Anodisieren in Chromsäure oder in Schwefelsäure.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es ohne großen Kostenmehraufwand möglich, hochfeste Aluminium-Epoxy-Verbindungen auf ökologisch unbedenklichem Wege herzustellen, um die Lebensdauer sowie Zuverlässigkeit von Isolationskomponenten in Mittel- und Hochspannungsanlagen zu verbessern.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das eben beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. So werden im Flugzeugbau beispielsweise AlMgCu-Legierungen verwendet, die ebenfalls mit Reaktionsharzsystemen verbunden sind, wobei eine möglichst feste mechanische Verbindung zwischen diesen zwei Bestandteilen angestrebt wird. Auch für diese Verbundsysteme ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar. Neben Epoxidharzen, die z. B. mit mineralischen, metallischen oder polymeren Füllstoffen versehen sein können, sind als Reaktionsharzsysteme auch Polyurethane oder Silikonharze verwendbar.

Außerdem sind mit Hydratisierung und anschließender Temperung selbst dann verbesserte Haftfestigkeiten zwischen Al-Legierungen und Reaktionsharzsystemen

men zu erreichen, wenn die Oxidschicht auf dem metallischen Grundmaterial nicht künstlich vergrößert wird.

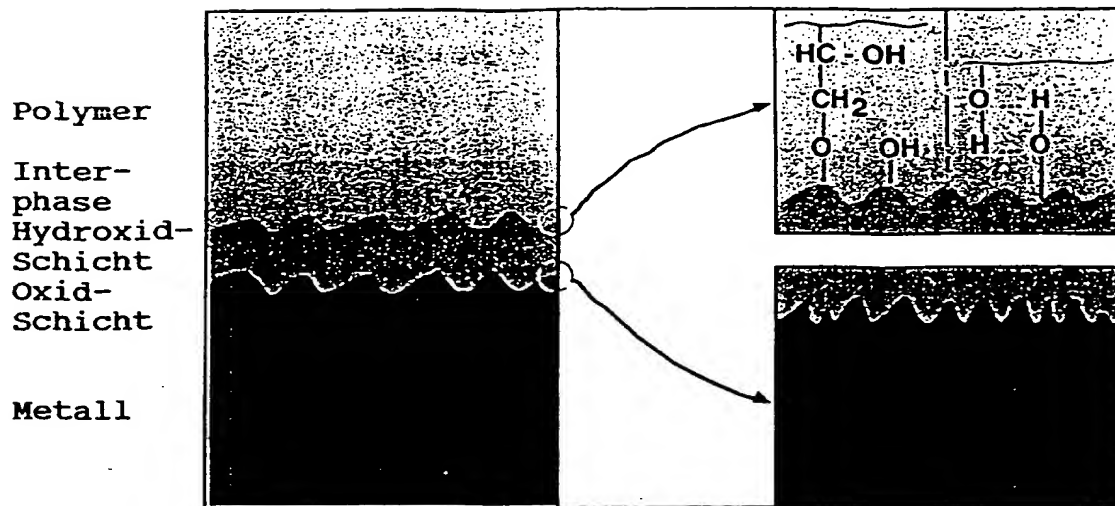
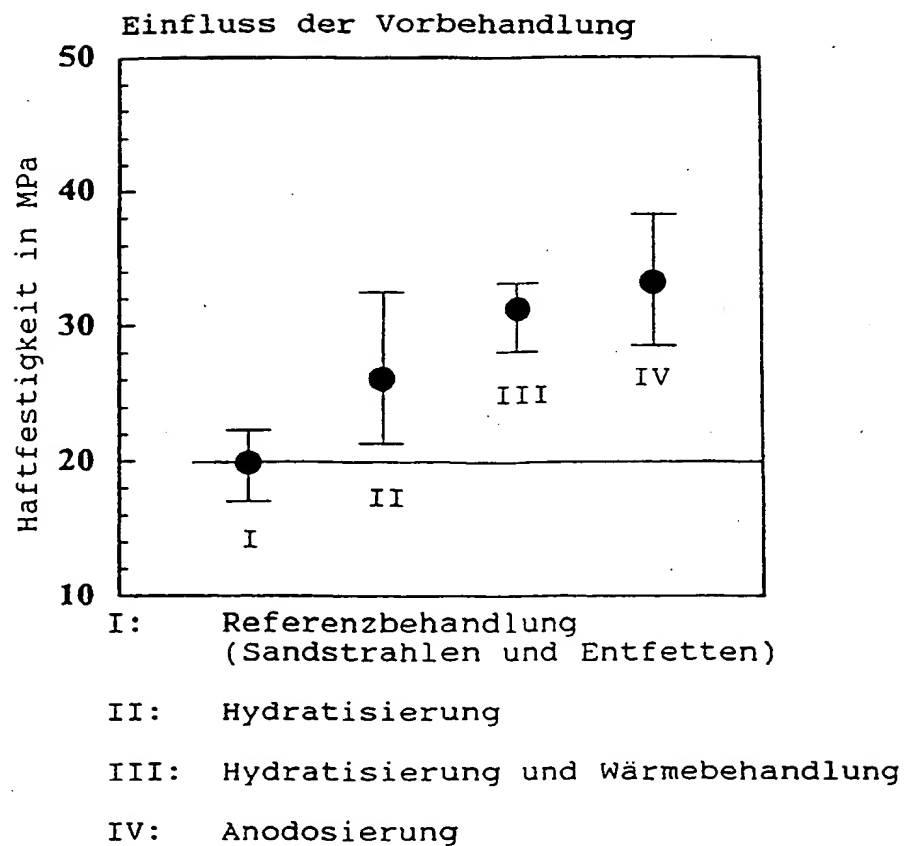
Die Hydratisierung kann, mit etwas größerem apparativen Aufwand, auch bei höheren Temperaturen als 100°C, beispielsweise bei ca. 200°C im Autoklaven erfolgen. Ebenso ist eine Hydratisierung bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C möglich, wobei die damit erzielbaren Effekte aber nicht so stark ausgeprägt sind.

Günstig ist es, wenn die Wärmebehandlungstemperaturen möglichst nahe unterhalb der Rekristallisationstemperatur des metallischen Grundmaterials liegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen für mechanisch hochfeste Verbindungen mit Reaktionsharzsystemen, wobei die Metall- bzw. Legierungsoberfläche zunächst mechanisch aufgeraut und entfettet werden kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß nachfolgend das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen in Wasser im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 200°C hydratisiert werden und anschließend einer Temperbehandlung bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur von Aluminium bzw. der Aluminiumlegierung unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydratisierung in deionisiertem Wasser durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydratisierung bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Temperbehandlung so nahe wie möglich an der Rekristallisationstemperatur von Aluminium bzw. von der jeweiligen Aluminium-Legierungen liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Hydratisierung als zusätzlicher Verfahrensschritt eine Wärmebehandlung unter Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur des Aluminiums bzw. der jeweiligen Aluminiumlegierung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlungstemperatur so nahe wie möglich an der Rekristallisationstemperatur des Aluminiums bzw. der jeweiligen Aluminiumlegierung liegt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

**FIG. 1****FIG. 5**

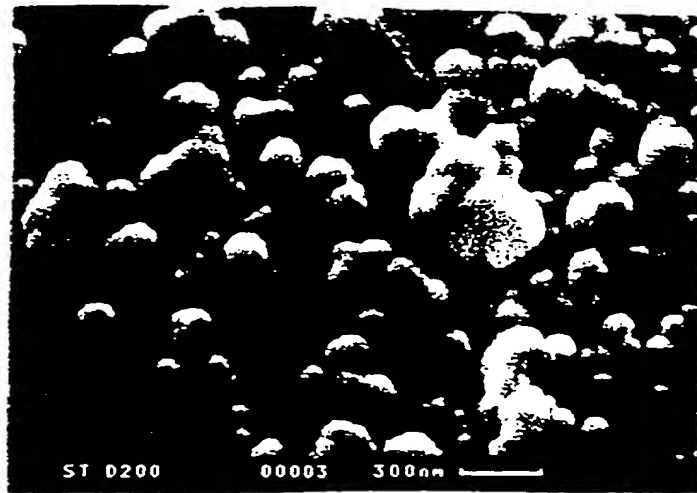


FIG. 2

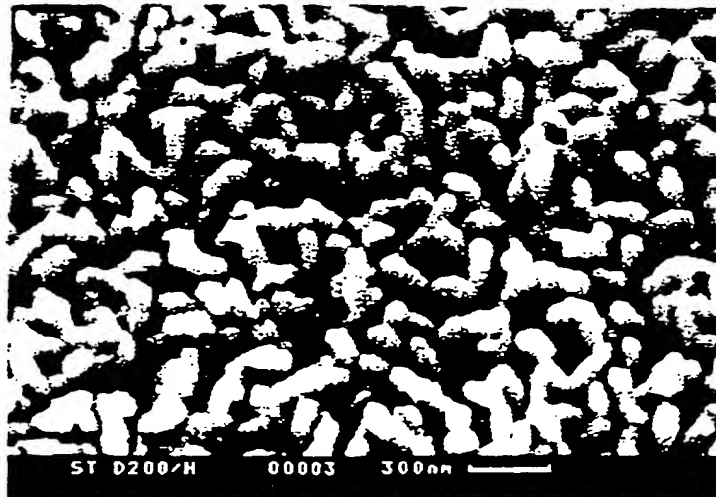


FIG. 3

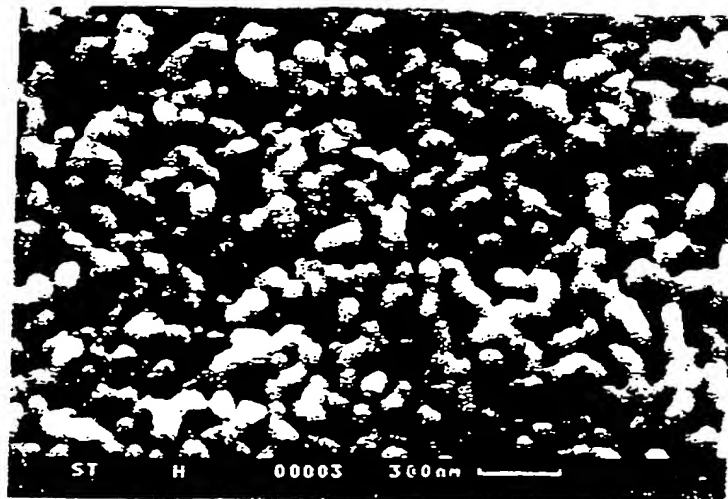


FIG. 4